

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
昭56—20085

⑤ Int. Cl.³
C 10 C 3/00

識別記号

庁内整理番号
8018—4H

④ 公開 昭和56年(1981)2月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑥ 改質方法

② 特 願 昭54—94867
② 出 願 昭54(1979)7月27日
⑦ 発 明 者 大内公耳
札幌市中央区北13条西14丁目
⑦ 発 明 者 真壁正孝
札幌市東区東苗穂町640—63
⑦ 発 明 者 藤森邦昭
東京都杉並区荻窪3丁目13番17

—304号
⑦ 発 明 者 山根守
狭山市入間川1354の16
⑦ 発 明 者 向井豊
浦和市鹿手袋93番地
⑦ 出 願 人 日本鉱業株式会社
東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
⑦ 代 理 人 弁理士 並川啓志

明 細 書

1 発明の名称

改質方法

2 特許請求の範囲

- ① 粘結性を有しない石炭あるいは石油系重質油の熱処理残渣に脂肪酸の金属塩および／又は脂肪酸の金属塩源を添加混合して、加熱処理することを特徴とする前記被処理物を粘結材に改質する方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、粘結性（コークス化性、流動性、粘着性）を全く有しないかほとんど有しない石炭あるいは石油系重質油の熱処理残渣を粘結材に改質する方法に関する。

わが国は米国、ソ連と肩をならべる製鉄国でありながら原料炭資源に恵まれず、そのほとんどを輸入に依存している。しかしながら最近の世界的な原料炭逼迫の傾向および近年の石油の高騰以降の資源有限意識の高揚と相俟つて近い

将来において原料炭の確保が非常にむずかしくなることが予想されている。

その結果わが国の多くの製鉄所では成形炭投入法、成形コークス法等新しいコークス製造方法の開発研究に取組む一方、石油系粘結材の利用開発研究、非粘結炭の改質研究たとえば糖剤精製炭(BRO)法、チエリー(Cherry)法、ソルガリス法等が精力的に推し進められている。

このうちBRO法では400℃以上の温度において石炭を水蒸気加圧下で処理するもので、水蒸気を2～5%消費する。またチエリー法、ソルガリス法は石炭に対する石油系熱分解残渣の付与により粘結炭に改質するものである。

本発明者らは、従来原料炭としてはあまり有効に利用していなかった粘結性を殆んど有しない弱粘結炭あるいは粘結性を有しない非粘結炭等の粘結性を有するものへの改質に関して種々研究を行なつてきた。

その結果として上記BRO法のように直接水蒸気を使用することなく、粘結性を有しない石炭

あるいは石油系生コークス、コールタル系ビツチコークス等に脂肪酸の金属塩および／又は脂肪酸の金属塩源を添加混合し置和な条件で熱処理することによつて、高流動性を有する粘結材が得られるというおどろくべき知見を得て本発明に至つたものである。

本発明は弱粘結炭、非粘結炭等を粘結材に改質する方法であるとともにさらに本発明の方法により副生成物として脂肪酸あるいはケトン、アルデヒド等を得ることができるものである。即ち、本発明は粘結性を有しない石炭あるいは石油系重質油の熱処理残渣に脂肪酸の金属塩および／又は脂肪酸の金属塩源を添加混合して加熱することにより炭酸被処理物を粘結材に改質する方法である。

本発明について以下詳述する。

本発明で粘結材（夕張炭などの様な高流動性を有する粘結炭、コールタル系ビツチの様なバインダーをいう。）に改質される対象となる原料としては揮発分20%以上の粘結性に乏し

いあるいは粘結性を全く有しない弱粘結炭、非粘結炭およびこれらに準ずる石油コークス（タルサンドオイル、シエルオイル、ギルソナイトビツチ等の生コークスを含む）、コールタル系ビツチコークスなどがある。しかし揮発分が20%以下の原料では炭化が進みすぎているため本発明の改質反応は効果的に進行せず、この種石炭の改質には適用することが出来ない。また現在コークスの原料炭として使用されている石炭たとえば夕張炭などはそれ自体すぐれた粘結性特に粘着性を有しているので本発明の方法を適用する必要はないが、しかし本発明の方法により改質することによつてさらにすぐれた性状の粘着性を有する^{ようになる}ことはいうまでもない。

原料は原料別に夫々単独あるいは混合して改質処理を行なうことができる。原料に混合して用いられる脂肪酸の金属塩としては飽和脂肪酸の酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリン酸などのモノカルボン酸、コハク酸、マロン酸などのジカルボン酸あるいはトリカルボ

- 3 -

- 4 -

ン酸などのポリカルボン酸の金属塩がある。

ここで用いられる金属としてはナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属に属するものが好ましい。

原料に添加された脂肪酸の金属塩（以下単に金属塩という）は反応性をよくするために原料と十分混合して用いられる。

混合を十分行なわしめるために原料を予め芳香族系の有機溶媒と混合して用いることもできる。

原料への金属塩の添加量は原料に対し0.05～1.0倍量（重量）好ましくは0.1～0.5倍量（重量）である。

金属塩の原料への添加量が0.05倍量（重量）以下では改質のために長時間を要し好ましくなく、又1.0倍量（重量）以上では効果に殆んど差異はなくこれ以上の添加では工業的にも有効ではない。

本発明においては金属塩に代わりもしくは金

属塩とともに脂肪酸の金属塩源を用いることができる。

本発明で用いる脂肪酸の金属塩源とは^{前記脂肪酸と前記金属又は}アルコ^{12722A}ールと金属化合物との^{加熱下での}反応により脂肪酸の金属^{5722A}塩を生成させることができる化合物の組合せをいう。

本発明において脂肪酸の金属塩源として使用できる^{金属}化合物には KOH 、 NaOH 、 CaO または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^{2722A}、 MgO または $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等があるが、その改質効果は

$\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{CaO}$ または $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{MgO}$ または $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であり、 CaO または $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および MgO または $\text{Mg}(\text{OH})_2$ はそれ単独では改質効果は低い。しかし、たとえば CaO と KOH または NaOH との混合アルカリは KOH 、 NaOH のそれぞれの単独と同程度あるいはそれ以上の改質効果を有する。

また脂肪酸金属塩源に使用するアルコールの種類は限定的なものではないが本発明における操作上限炭素数が1～10個の一価または多価のアルコールを用いることができる。これらのア

- 5 -

- 6 -

アルコールは勿論混合して用いることも出来る。しかし炭素数がメチルアルコールのように小さい一価のアルコールを用いるとその反応温度にかけるアルコールの蒸気圧が高くなり高圧の反応となる。

脂肪族の金属塩についても脂肪族の炭素数としては1~10個がその取扱いの上で好ましい。又金属塩としては上述の金属塩源と同じ順序で効果的である。

この石炭等と脂肪族の金属塩もしくは金属塩源で起る反応機構についてはまだ明確に得ない点があるが、本発明の方法では反応系を水素加圧下にしなくとも効率的に反応は進行し、弱粘結炭、非粘結炭等を粘結材に改質できる。しかし水素の存在下ではさらに反応は効果的に促進し実施例4の場合、反応開始前に H_2 で20kg/cm²加圧したもので、水素加圧しないものに比べピリジン可溶分量が10wt%増加することが認められた。

本発明における改質のための条件は処理対象

の石炭等の原料性状および目的とする粘結材への改質程度によつて異なるが、傾向としては炭化度の低い原料ほど無酸素条件下で改質反応は進行する。しかし、反応温度が150℃以下ではたとえ炭化度の低い揮発分40%以上の石炭を原料としても反応は殆んど進行しなくなる。また逆に反応温度が500℃以上では炭化反応、ガス化反応の進行が著しくはやくなるため改質反応を効果的に進めしめることはきわめて困難となる。従つて反応温度範囲としては150~500℃で好ましくは200~400℃である。

本発明において使用する金属塩源^{炭素数と金属塩源としてのアルコールと金属化合物の量も上述の原料の種類、}目的とする粘結材への改質の程度等によつて金属塩の場合と同様範囲で任意に選定されるが、たとえば原料/金属化合物の比は重量比で1~100、アルコール/金属化合物の比はモル比で1~100の範囲で用いることができる。

上記に示した量の上限は反応の有効性から限定される値であるが、下限については反応操作

- 7 -

- 8 -

や経済性の面より設定される値であつて限定的なものではない。

本発明の方法は、バッチ式、セミバッチ式、流通式いずれの方法をも採用することが出来る。

また改質反応に際して原料を芳香族系溶剤に混合あるいは溶解させて行なつても良く、あるいは原料-金属化合物を加熱アルコール蒸気により流動させながら行なうことも出来る。

本発明における原料の改質効果は実施例7に示した様に粘結材を非粘結炭に添加してコークスをつくり、その強度を測定することにより判定することが最も実用的ではあるが、それ以外に粘結材のゲーセラ-ブラストメーターによる最高流動度(JIS M8801-1972)測定ログ指数(ISO 535)の測定によつても知ることが出来る。また溶剤可溶分量も改質効果の一つの指標となりうる。

実施例1に示したように反応により粘結材のピリジン可溶分量は58.4%と原料炭の4.7%より大巾にその量は増大しており、ゲーセラ-流動

度は0から3200.0 ddpm、ログ指数は1.0から5.2と明らかな改質効果が認められる。

また本発明で特記すべき点は、本発明の方法により簡単に粘結材を得ることができるほかに粘結材中に含有される硫黄、窒素等のヘテロ原子が減少する点にある。また副産物として脂肪族、ケトン等が得られ必要に応じて回収利用することが出来ることである。

なお、原料に添加された金属塩あるいは金属塩源は反応終了後得られる粘結材を酸および水から分離する。また洗液中には反応副産物として生成した脂肪族、ケトン等が含まれており、これは蒸留、抽出等によつて回収する。反応中、原料を芳香族系溶剤と混合した場合には反応の程度にもよるが石炭質が相当量芳香族系溶剤に可溶となり液相に移る。しかしこの場合も油水分離、溶剤回収の工程は加わるが、処理操作は本質的には上記と同じ方法で行なう。

以下実施例によつて本発明の内容を具体的に

- 9 -

- 10 -

説明する。

<実施例 1>

揮発分 47.2% の概内炭 20g に対して NaOH 20g、エチルアルコール 200ml をオートクレープに入れ攪拌をしながら 300℃ 1 時間反応させた。

反応容器を室温まで冷却して生成した分解ガス状物質を取り除いた後、容器内の反応物全量を取り出し還流冷却器付き三ツロフラスコ中に 10% 塩酸 500ml と共に入れ 80℃ で 1 時間攪拌処理した。

次に遠心分離機で固体（粘結材）と液体とを分離し、粘結材については塩素イオンが検出されなくなるまで水による洗滌を繰り返した。乾燥粘結材の収率は表に示す通り 9.8% であった。

粘結材のビリジンを可溶分は改質前の 4.7% にくらべ 58.4% と著しく増加しており、改質程度の指標となるギーセラ-流動度-最高流動度は 32000ddpm となつた。またログ指数も改質前の 10 から 52 と増加した。

また液状生成物からはガスクロ分析により酢

- 11 -

をオートクレープに入れ 350℃ で 5 時間反応を行なつた。反応終了後実施例 1 と同様の後処理をし下記に示す性状の粘結材とアセトンを取り出した。

	原料炭	粘結材
ビリジンを可溶分	20%	51.6%
ギーセラ-流動度	15000	50000<
ログ指数	42	80

<実施例 4>

揮発分 38.5% のオーストラリアダイオン炭 20g に対し KOH 20g と n-ブチルアルコール 100ml を入れ 300℃、1 時間反応を行なつた。反応終了後実施例 1 と同様の後処理をし下記に示す性状の粘結材とメチルエチルケトンを得た。

	原料炭	粘結材
ビリジンを可溶分	10.3	76.3
ギーセラ-流動度	0	50000<
ログ指数	16	49
コクスボタン指数	1	4

- 13 -

特開昭 56- 20085(4)

炭の生成を確認した。粘結材の性状を表に示す。

	原料炭	粘結材
収率 (%)	100	9.8
ビリジンを可溶分 (wt%)	4.7	58.4
最高流動度 (ddpm)	0	32000
ログ指数	10	52

<実施例 2>

揮発分 54.3% のオーストラリアグリフィン炭 20g に対し NaOH 4g、エチルアルコール 200ml をオートクレープに入れ攪拌下で 200℃ 20 時間反応させた。実施例 1 と同じ操作により表に示す性状の粘結材を得た。

	原料炭	粘結材
ビリジンを可溶分	12.2	7.9
ギーセラ-流動度	0	5000
ログ指数	0	50

<実施例 3>

クウェート減圧残油をコーキングして得た揮発分 22% の生コークス 20g に対して NaOH+OaO (1:1) 20g とイソプロピルアルコール 100ml

- 12 -

<実施例 5>

実施例 4 と同じオーストラリアダイオン炭 20g に芳香族系溶剤 (b.p 350℃ 以上) 20g を入れこれに NaOH 20g とイソプロピルアルコール 50ml を入れ 350℃、2 時間反応した。実施例 1 と同様の後処理後溶剤をヘプタン抽出により取除いたがその残渣の性状は下記の通りである。なお、このヘプタン抽出残渣（粘結材）はピンチ状を呈した。

	原料炭	粘結材
ビリジンを可溶分	10.3	93.5
ギーセラ-流動度	0	50000<
ログ指数	16	68

<実施例 6>

概内炭 20g に対して酢酸ナトリウム 50g を入れ 400℃ にて 1 時間反応させた。実施例 1 と同様の操作後回収した粘結材は下記の通りである。

	原料炭	粘結材
ビリジンを可溶分	4.7	87.0
ギーセラ-流動度	0	50000<
ログ指数	0	60

- 14 -

ともに風化し流動度が低下した。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明の方法で得られ粘結材の添加による圧縮強度への効果を示す図である。

特許出願人 日本鉱業株式会社
代理人 弁理士(7569) 並川啓志

<実施例7>

太平洋炭20%に対しNaOH 20%,エチルアルコール200mlを加えて図1に示す各温度で1時間改質反応を行ない実施例1と同じ後処理を行なった。それぞれの粘結材を原料太平洋炭に10%, 20%, 30%添加して径10mm,高さ7mmの円筒に成型した。

これらを950℃にて焼成した後圧縮強度を測定したところ図1, 2の結果が得られた。なお、改質反応を温度を変えて行ない、得られた粘結材の特性を表に示す。

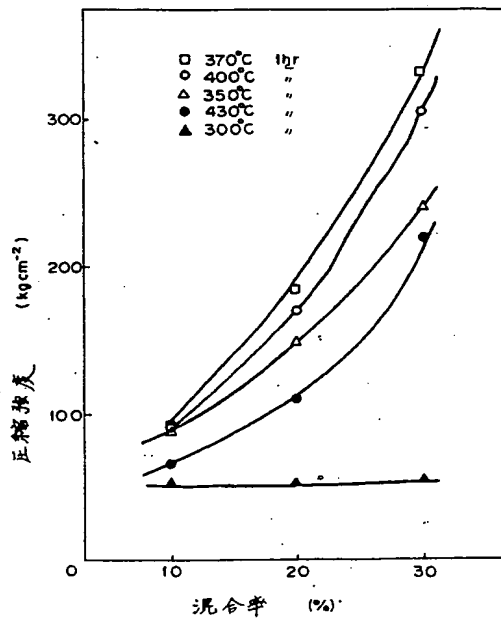
反応温度	粘結材の特性		
	ピリジン可溶分	エノール可溶分	ゲル化流動度 (d4pm)
300℃	97	40	5200*
350	98	55	50000<
370	100	60	、
400	100	70	、
430	100	70	、

* 処理直後 50000<の値を示したが時間の経過と

- 15 -

- 16 -

第1図



第2図

